

PATENT COOPERATION TREATY

Rec'd PCT/PTO 03 JUN 2005

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

OHSHIMA, Masataka
Ohshima Patent Office
Fukuya Bldg.
3, Yotsuya 4-chome
Shinjuku-ku, Tokyo 160-0004
Japan

Date of mailing (day/month/year) 31 December 2003 (31.12.03)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference G98JSR	
International application No. PCT/JP03/11848	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
Applicant JSR CORPORATION et al	International filing date (day/month/year) 17 September 2003 (17.09.03) Priority date (day/month/year) 03 December 2002 (03.12.02)

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
03 Dec 2002 (03.12.02)	2002-350951	JP	27 Nove 2003 (27.11.03)
30 July 2003 (30.07.03)	2003-282385	JP	27 Nove 2003 (27.11.03)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 338.90.90	Authorized officer Fabienne LAMPIS (Fax 338 9090) Telephone No. (41-22) 338 9506
--	--

Recd PCT/PTO 03 JUN 2003

#2
PCT/JP 03/11848

08.10.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 7月30日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-282385
[ST. 10/C]: [JP2003-282385]

REC'D 27 NOV 2003

WIPO PCT

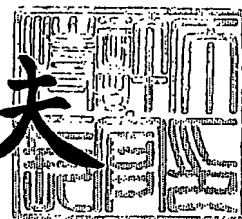
出 願 人
Applicant(s): JSR株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



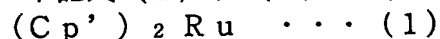
出証番号 出証特2003-3094215

【書類名】 特許願
【整理番号】 10480
【あて先】 特許庁長官殿
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
 【氏名】 酒井 達也
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
 【氏名】 岡田 幸子
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
 【氏名】 松木 安生
【特許出願人】
 【識別番号】 000004178
 【氏名又は名称】 JSR株式会社
 【代表者】 吉田 淑則
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 013066
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

下記式 (1)、(3)、(4) 又は (5) で表される化学気相成長材料。



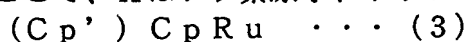
(ここで、 Cp' は下記式 (2) で表される配位子であり、2 つある Cp' は同一でも互いに異なってもよい。

【化 1】

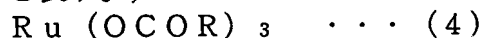


... (2)

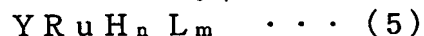
ここで、 X はフッ素原子、トリフルオロメチル基又はペンタフルオロエチル基である。)



(ここで、 Cp' は上記式 (1) におけると同様であり、 Cp はシクロペンタジエニル基を表す。)



(ここで、 R は炭素数 1～10 の炭化水素基又はトリフルオロメチル基である。3 つある R はすべてが同一でも、2 つが同一で 1 つが異なっても、あるいは 3 つがそれぞれ異なってもよい。)



(ここで、 Y はシクロペンタジエニル基、1, 3-シクロヘキサジエニル基、1, 4-シクロヘキサジエニル基、1, 3-シクロオクタジエニル基、1, 4-シクロオクタジエニル基又は 2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエニル基であり、 L はカルボニル基、メチル基又はエテニル基であり、 n は 1～4 の整数であり、 m は 0～2 の整数であり、 $n+m$ は 3 又は 4 である。 L が 2 つある場合には同一でも互いに異なってもよい。)

【請求項 2】

請求項 1 に記載の化学気相成長材料を用いることを特徴とする、化学気相成長方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化学気相成長材料及び化学気相成長方法

【技術分野】

【0001】

本発明は化学気相成長材料及び化学気相成長方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、DRAM (Dynamic Random Access Memory) は、酸化ケイ素と窒化ケイ素の積層膜 (ON膜) がキャパシタ絶縁膜用の誘電体として用いられ、メモリセル構造の3次元化によって容量の確保が図られてきた。しかし、最近のDRAMの急速な高集積化と微細化に伴い、従来法でメモリセル容量を確保することが困難になってきている。

そこで、近年はさらなる微細化に向けて、ON膜に比べて誘電率が非常に高いペロブスカイト型の結晶構造を有するチタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、PZT等の材料が検討されている。しかし、このような高誘電率材料をキャパシタの絶縁膜に用いても、電極-誘電体界面に低誘電率層が形成される場合があり、キャパシタ容量を高めるに際して障害となっていた。この低誘電率層は、誘電体層から電極材料への酸素原子の移動によって形成されると考えられている。そこで、誘電体層からの酸素を取り込みにくい電極材料として、白金、ルテニウムを、また、酸化物自体が導電性を有するものとして、酸化ルテニウムを利用することが検討されている。これらのうち白金膜は、ドライエッチングによる加工が困難であるのに対して、金属ルテニウム膜あるいは酸化ルテニウム膜は比較的容易にドライエッチングにより加工することができ、ペロブスカイト型構造の誘電体を絶縁膜に有するキャパシタの電極として好適に用い得ることが知られている。

【0003】

上記の金属ルテニウム膜の形成には、従来スパッタリング法が多く用いられてきたが、近年、より微細化した構造や、量産性への対応として、化学気相成長法の検討が行われている (例えば、特許文献1~5参照。)。

しかし、一般に化学気相成長法で形成した金属膜は微結晶の集合状態が疎であるなど表面モフォロジーが悪く、これをキャパシタの電極として用いると電界集中によるリーク電流の増大が生じる。また、微細化を実現するために膜厚を極めて薄い電極を形成しようとすると、均一の膜とはならず島状に金属部分が点在する欠陥を有する膜しか形成できずに電気伝導性に劣ることとなり、これをキャパシタ電極として用いるとキャパシタ面積を稼ぐことができず、キャパシタ動作に必要な容量が確保できないという問題が生じる。

【0004】

近年、上記モフォロジーの問題を解決する手段として、ビス (ジビバロイルメタナート) ルテニウムやルテノセン・ビス (アルキルシクロペンタジエニル) ルテニウムを化学気相成長材料に用いた検討が行われている (例えば、特許文献6~8参照。)。

しかし、これらの化学気相成長材料を用いた手法では、モフォロジーや立体基板のステップカバレッジの問題は向上するが、膜の導電性がスパッタ法などにより形成されたルテニウム膜より劣り、さらには成膜されたルテニウム膜中の不純物が多い問題点もあるため、これらを原料として化学気相成長法により形成されたルテニウム膜をDRAM用の電極として用いると、DRAM性能が不足する問題がある。

【特許文献1】 特開平11-340435号公報

【特許文献2】 特開2002-161367号公報

【特許文献3】 特開2002-212112号公報

【特許文献4】 特表2002-523634号公報

【特許文献5】 特開2002-69639号公報

【特許文献6】 特開平06-283438号公報

【特許文献7】 特開平11-35589号公報

【特許文献8】 特開2002-114795号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

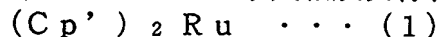
【0005】

本発明は上記問題に鑑みなされたもので、その目的は良質の膜状の金属ルテニウムを得ることができる化学気相成長材料及びその化学気相成長材料を用いた化学気相成長方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明によると本発明の上記課題は、第一に、下記式(1)、(3)、(4)又は(5)で表される化学気相成長材料によって達成される。



(ここで、 Cp' は下記式(2)で表される配位子であり、2つある Cp' は同一でも互いに異なってもよい。

【0007】

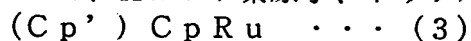
【化1】



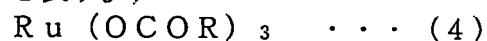
... (2)

【0008】

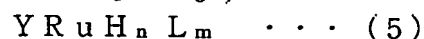
ここで、 X はフッ素原子、トリフルオロメチル基又はペンタフルオロエチル基である。)



(ここで、 Cp' は上記式(1)におけると同様であり、 Cp はシクロペンタジエニル基を表す。)



(ここで、 R は炭素数1～10の炭化水素基又はトリフルオロメチル基である。3つある R はすべてが同一でも、2つが同一で1つが異なっても、あるいは3つがそれぞれ異なってもよい。)



(ここで、 Y はシクロペンタジエニル基、1, 3-シクロヘキサジエニル基、1, 4-シクロヘキサジエニル基、1, 3-シクロオクタジエニル基、1, 4-シクロオクタジエニル基又は2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエニル基であり、 L はカルボニル基、メチル基又はエチニル基であり、 n は1～4の整数であり、 m は0～2の整数であり、 $n+m$ は3又は4である。 L が2つある場合には同一でも互いに異なってもよい。)

【0009】

また、本発明の上記課題は、第二に、上記化学気相成長材料を用いることを特徴とする、化学気相成長方法によって達成される。

以下、本発明について詳細に説明する。

【0010】

化学気相成長材料

本発明の化学気相成長材料は、上記式(1)、(3)、(4)又は(5)で表される。

上記式(1)及び(3)において、 Cp' 及び Cp は η^5 -配位をしているものと理解されるべきである。

上記式(4)において、 R は炭素数1～10の炭化水素基ないしトリフルオロメチル基であるが、好ましくは炭素数1～8のアルキル基又はトリフルオロメチル基であり、さらに好ましくはメチル基、エチル基、2-エチルヘキシル基又はトリフルオロメチル基である。

上記式(5)において、 Y はシクロペンタジエニル基、1, 3-シクロヘキサジエニル

基、1, 4-シクロヘキサジエニル基、1, 3-シクロオクタジエニル基、1, 4-シクロオクタジエニル基又は2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエニル基であるが、これらのうち、シクロペンタジエニル基、1, 3-シクロヘキサジエニル基、1, 4-シクロヘキサジエニル基又は2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエニル基であることが好ましく、シクロペンタジエニル基又は2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエニル基であることがさらに好ましい。上記式(4)において、Lはカルボニル基、メチル基又はエテニル基であるが、カルボニル基又はメチル基であることが好ましく、カルボニル基であることがさらに好ましい。

【0011】

上記式(1)、(3)、(4)又は(5)で表される化学気相成長材料のうち、上記式(1)、(3)又は(5)で表される化学気相成長材料が好ましく、特にビス(トリフルオロメチルシクロペンタジエニル)ルテニウム、ビス(フルオロシクロペンタジエニル)ルテニウム、シクロペンタジエニルルテニウムテトラヒドリド、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエニルルテニウムテトラヒドリド、シクロペンタジエニルルテニウムカルボニルジヒドリド又は2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエニルルテニウムカルボニルジヒドリドであることが好ましい。

これら化学気相成長材料は単独で、または2種以上を混合して使用することができる。1種類の化学気相成長材料を単独で使用するが好ましい。

【0012】

化学気相成長方法

本発明の化学気相成長方法は上記の化学気相成長材料を使用することを特徴とする。

本発明の化学気相成長方法は、上記の化学気相成長材料を使用する他は、公知の方法を使用できるが、例えば次のようにして実施することができる。

(1) 本発明の化学気相成長材料を気化せしめ、次いで(2)該気体を加熱して、上記化学気相成長材料を熱分解せしめて基体上にルテニウムを堆積せしめる。なお、上記工程(1)において、本発明の化学気相成長材料の分解を伴っても本発明の効果を減殺するものではない。

ここで使用できる基体としては、例えば、ガラス、シリコン半導体、石英、金属、金属酸化物、合成樹脂等適宜の材料を使用できるが、化学気相成長材料を熱分解せしめる工程温度に耐えられる材料であることが好ましい。

【0013】

上記工程(1)において、化学気相成長材料を気化せしめる温度としては、好ましくは50~400℃であり、さらに好ましくは100~350℃である。

上記工程(2)において、化学気相成長材料を熱分解せしめる温度としては、好ましくは80~500℃であり、さらに好ましくは100~400℃である。この熱分解温度は、上記基板を予め熱しておくことで実現することができる。

本発明の化学気相成長材料として、上記式(1)又は(3)で表される材料を使用する場合には、熱分解温度としては150~450℃が好ましく、さらに好ましくは180~400℃である。

本発明の化学気相成長材料として、上記式(4)で表される材料を使用する場合には、熱分解温度としては200~500℃が好ましく、さらに好ましくは250~450℃である。

本発明の化学気相成長材料として、上記式(5)で表される材料を使用する場合には、熱分解温度としては100~400℃が好ましく、さらに好ましくは150~350℃である。

【0014】

本発明の化学気相成長方法は、不活性気体の存在下もしくは不存在下並びに還元性気体の存在下もしくは不存在下のいずれの条件下でも実施することができる。また、不活性気体及び還元性気体の両者が存在する条件で実施しても良い。ここで不活性気体としては、窒素、アルゴン、ヘリウム等が挙げられる。また、還元性気体としては、水素、アンモ

ア等を挙げることができる。

また、本発明の化学気相成長材料は、加圧下、常圧下及び減圧下のいずれの条件でも実施することができるが、常圧下又は減圧下で実施することが好ましく、15,000 Pa以下の圧力下で実施することがさらに好ましい。

上記の如くして得られたルテニウム膜は、後述の実施例から明らかなように、純度及び電気伝導性が高く、例えば、キャパシタの電極等に好適に使用することができる。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、良質の膜状の金属ルテニウムを得ることができる化学気相成長材料及びその化学気相成長材料を用いた化学気相成長方法が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、実施例によって、本発明を具体的に説明する。

【実施例】

【0017】

合成例 1

窒素置換した200 mLナス型フラスコ中に2-シクロペンテン-1-オン10 gを計り取り、トルエン100 gに溶解した。窒素気流中、 -78°C に冷却して、トリフルオロ酢酸0.1 gを添加した。さらにトリフルオロメチルトリメチルシラン22 gをトルエン50 mLに溶解した溶液を2時間かけて滴下した。その後5時間攪拌した後、2時間かけて室温に戻した。

反応混合物を蒸留及びカラムクロマトグラフ（充填剤はシリカゲル、展開媒はヘキサン／酢酸エチル混合溶媒（混合比＝8／1（容積比））により精製し、2-トリフルオロメチル-2-シクロペンテン-1-オールを得た（収量7.6 g、収率42％）。

別の窒素置換した200 mLフラスコ中で上記2-トリフルオロメチル-2-シクロペンテン-1-オールを5 gと脱水エタノール100 mLを混合し、窒素気流中 -10°C に冷却した後、0.1規定塩酸10 mLを1時間かけて滴下した。その後冷却を止め、攪拌しつつ3時間かけて室温に戻した。次いで 50°C に加熱し、その温度において1時間攪拌を継続した後、室温まで冷却した。

反応混合物を飽和食塩水で洗浄し、その後蒸留及びカラムクロマトグラフ（充填剤はシリカゲル、展開媒はヘキサン／酢酸エチル混合溶媒（混合比＝5／1（容積比））により精製し、トリフルオロメチル-1,3-シクロペンタジエンを得た（収量2.6 g、収率60％）。

アルゴン置換した200 mLフラスコ中に良く乾燥したテトラヒドロフラン50 mLを取り、その中に金属ナトリウム0.5 gを投入し、 -78°C に冷却した。ここに上記で合成したトリフルオロメチル-1,3-シクロペンタジエン2.5 gをテトラヒドロフラン30 mLに溶解した溶液を1時間かけて滴下して、さらに3時間攪拌しつつ室温まで昇温し、トリフルオロメチルシクロペンタジエニルナトリウムのテトラヒドロフラン溶液（濃度 0.62 mol/L ）を得た。

これとは別に、アルゴン置換した500 mLフラスコ中に良く乾燥したテトラヒドロフラン200 mLを取り、その中にジクロロ（シクロオクタジエニル）ルテニウム5 gを投入し、よく混合し、懸濁状とした。この懸濁液をアルゴン気流中で -78°C に冷却し、ここに上記で合成したトリフルオロメチルシクロペンタジエニルナトリウムのテトラヒドロフラン溶液15 mLを1時間かけて滴下した。反応混合物をさらに -78°C で3時間攪拌し、その後攪拌しつつ12時間掛けて室温に戻した。反応混合物につき、アルゴン気流中で中性アルミナカラムを一度通して精製し、濃縮後、再度中性アルミナカラムにより精製を行い、ビス（トリフルオロメチルシクロペンタジエニル）ルテニウムを0.2 g得た。

【0018】

合成例 2

窒素置換した200 mLナス型フラスコ中に1,3-シクロペンタジエニル-1-オール

ル 10 g を計り取り、トルエン 100 g に溶解した。窒素気流中、 -78°C に冷却して、1, 3-ジメチル-2-ジフルオロイミダゾリジン 25 g をトルエン 50 mL で希釈した溶液を 2 時間かけて滴下した。その後 5 時間攪拌した後、2 時間かけて室温に戻した。

反応混合物を蒸留及びカラムクロマトグラフ（充填剤はシリカゲル、展開媒はヘキサン／酢酸エチル混合溶媒（混合比＝5／1（容積比））により精製し、フルオロシクロペンタジエンを得た（収量 4.1 g、収率 40％）。

アルゴン置換した 200 mL フラスコ中に良く乾燥したテトラヒドロフラン 50 mL を取り、その中に金属ナトリウム 0.5 g を投入し、 -78°C に冷却した。ここに上記で合成したフルオロシクロペンタジエン 2.1 g をテトラヒドロフラン 30 mL に溶解した溶液を 1 時間かけて滴下して、さらに 3 時間攪拌しつつ室温まで昇温し、フルオロシクロペンタジエニルナトリウムのテトラヒドロフラン溶液（濃度 0.59 mol/L ）を得た。

これとは別に、アルゴン置換した 500 mL フラスコ中に良く乾燥したテトラヒドロフラン 200 mL を取り、その中にジクロロ（シクロオクタジエニル）ルテニウム 5 g を投入し、よく混合し、懸濁状とした。この懸濁液をアルゴン気流中で -78°C に冷却し、ここに上記で合成したフルオロシクロペンタジエニルナトリウムのテトラヒドロフラン溶液 14 mL を 1 時間かけて滴下した。反応混合物をさらに -78°C で 3 時間攪拌し、その後攪拌しつつ 12 時間掛けて室温に戻した。反応混合物につき、アルゴン気流中で中性アルミナカラムを一度通して精製し、濃縮後、再度中性アルミナカラムにより精製を行い、ビス（フルオロシクロペンタジエニル）ルテニウムを 0.4 g 得た。

【0019】

合成例 3

アルゴン置換した 100 mL ナスフラスコ中でトリフルオロ酢酸 9.7 g をエタノール 30 mL に溶解し、ここに水酸化ナトリウム 3.4 g を添加して、室温にて 2 時間攪拌した。

一方、別のアルゴン置換した 500 mL 三口フラスコ中で、塩化ルテニウム 3 水和物 5 g をメタノール 100 mL に溶解した。この溶液を 0°C に冷却し、上記で調製したトリフルオロ酢酸と水酸化ナトリウムとエタノールの溶液の全量を 1 時間かけて滴下し、更に攪拌しつつ 3 時間かけて室温まで昇温した。

この反応混合物を 1 L 分液漏斗中に取り、これにエチルエーテルを 200 mL 添加し、0.1 規定塩酸で 2 回洗浄し次いで飽和食塩水で 2 回洗浄した。その後エーテル溶液を減圧にて除去し、トリフルオロ酢酸ルテニウム ($\text{Ru}(\text{OCOCF}_3)_3$) 3.9 g を得た。

【0020】

合成例 4

アルゴン置換した 100 mL ナスフラスコ中で 2-エチルヘキサン酸 12.2 g をエタノール 30 mL に溶解し、ここに水酸化ナトリウム 3.4 g を添加して、室温にて 2 時間攪拌した。

一方、別のアルゴン置換した 500 mL 三口フラスコ中で、塩化ルテニウム 3 水和物 5 g をメタノール 100 mL に溶解した。この溶液を 0°C に冷却し、上記で調製した 2-エチルヘキサン酸と水酸化ナトリウムとエタノールの溶液の全量を 1 時間かけて滴下し、更に攪拌しつつ 3 時間かけて室温まで昇温した。

この反応混合物を 1 L 分液漏斗中に取り、これにエチルエーテルを 200 mL 添加し、0.1 規定塩酸で 2 回洗浄し次いで飽和食塩水で 2 回洗浄した。その後エーテル溶液を減圧にて除去し、2-エチルヘキサン酸ルテニウム ($\text{Ru}(\text{OCOC}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_3$) 5.8 g を得た。

【0021】

合成例 5

アルゴン置換した 200 mL フラスコ中にルテニウムカルボニル ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) 2.1 g を計り取り、 25°C において 30 分間減圧下においた。ついで乾燥したアルゴンを導入し、常圧とした後、良く乾燥したトルエン 100 mL と、蒸留精製したシクロペ

ンタジエン60mLを加えた。アルゴン気流下、溶液を90℃に加熱し、4時間攪拌した。攪拌終了後、溶媒および未反応シクロペンタジエンを減圧にて除去し、赤褐色ペースト状の反応混合物を得た。この反応混合物をアルゴン中でペンタンに溶解させ、不溶物を濾別した後、アルゴン雰囲気下で中性アルミナカラムに通して精製し、黄色のフラクションを採取した。次いで、溶媒を減圧にて除去し、次いで133Pa、80℃において昇華し、黄色の針状結晶としてシクロペンタジエニルトリカルボニルルテニウムを0.15g得た。

次いで、アルゴン置換した100mLオートクレーブ中に、上記で調製したシクロペンタジエニルトリカルボニルルテニウム0.8gを乾燥したトルエン50mLに溶解した溶液を入れた。オートクレーブに水素を5MPaの圧力で加え、120℃で5時間攪拌した。攪拌停止後、室温に戻した後水素を放出して、反応混合物をアルゴンによる圧送にて取り出した。溶媒を減圧にて除去し、塩化メチレン／ヘキサン混合溶媒（混合比=1/20（容積比））を用いて再結晶を行い、シクロペンタジエニルルテニウムテトラヒドリド0.3gを得た。

【0022】

合成例6

アルゴン置換した200mLフラスコ中にルテニウムカルボニル ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) 2.1gを計り取り、25℃において30分間減圧下においた。次いで乾燥したアルゴンを導入し、常圧とした後、良く乾燥したトルエン100mLと、蒸留精製した2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン30mLを加えた。アルゴン気流下、溶液を90℃に加熱環流し、4時間攪拌した。攪拌終了後、溶媒および未反応2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンを減圧にて除去し、赤褐色ペースト状反応混合物を得た。この反応混合物をアルゴン中でペンタンに溶解させ、不溶物を濾別した。この溶液部をアルゴン雰囲気下で中性アルミナカラムに通して精製し、黄色のフラクションを採取した。その後溶媒を減圧にて除去し、次いで133Pa、80℃において昇華し、黄色の針状結晶として2,3-ジメチル-1,3-ブタジエニルトリカルボニルルテニウムを0.13g得た。

次いで、アルゴン置換した100mLオートクレーブ中に、上記で調製した2,3-ジメチル-1,3-ブタジエニルトリカルボニルルテニウム0.8gをトルエン50mLに溶解した溶液を入れた。オートクレーブに水素を5MPaの圧力で加え、120℃で5時間攪拌した。攪拌停止後、室温に戻した後水素を放出して、反応混合物をアルゴンによる圧送にて取り出した。溶媒を減圧にて除去し、塩化メチレン／ヘキサン混合溶媒（混合比=1/20（容積比））を用いて再結晶を行い、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエニルルテニウムテトラヒドリド0.3gを得た。

【0023】

以下の実施例において、比抵抗はナプソン社製探針抵抗率測定器、形式「RT-80/RG-80」により測定した。膜厚及び膜密度はフィリップス社製斜入射X線分析装置、形式「X'Pert MRD」により測定した。また、基盤目テープ法はJIS K-5400に準拠して行った。

【0024】

実施例1

石英製筒状反応容器内に、合成例1にて得られたビス（トリフルオロメチルシクロペンタジエニル）ルテニウム0.1gを入れた石英製ボート型容器及び石英基板をセットした。室温下で反応容器内に石英性ボート型容器側から窒素ガスを250mL/minの流量にて30分流通した。その後反応容器中に水素・窒素混合ガス（水素含量3vol%）を30mL/minの流量で流し、更に系内を6700Paに減圧し、反応容器を300℃に加熱した。ボート型容器からミストが発生し、同時に石英基板に堆積物が見られた。

乾燥窒素ガスを導入して常圧に戻し、次いで101.3kPaにて水素・窒素混合ガス（水素3vol%）を500mL/minの流量で流しつつ、反応容器を400℃に昇温し1時間保持したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。

この膜の膜厚は550Åであった。この膜のESCAスペクトルを測定したところ、R

u_{3d} 軌道に帰属されるピークが 280 eV と 284 eV に観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず金属ルテニウムであることが判った。また、この金属ルテニウム膜を 4 端子法で比抵抗を測定したところ、 $23 \mu\Omega\text{cm}$ であった。この膜の膜密度は 12.2 g/cm^3 であった。

また、ここで形成されたルテニウム膜につき、碁盤目テープ法によって密着性を評価したところ、基板とルテニウム膜との剥離は全く見られなかった。

【0025】

実施例 2

実施例 1 において、基板としてシリコン熱酸化膜を表面に有する基板 (Electronics & Materials 社製、商品名「Th-SiO₂」シリーズ、SiO₂ 膜厚 500 Å) を使用した他は実施例 1 と同様にして実施し、膜厚 540 Å の金属光沢を有する膜を得た。

この膜の ESCA スペクトルを測定したところ、Ru_{3d} 軌道に帰属されるピークが 280 eV と 284 eV に観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず金属ルテニウムであることが判った。また、この金属ルテニウム膜を 4 端子法で比抵抗を測定したところ、 $20 \mu\Omega\text{cm}$ であった。この膜の膜密度は 12.4 g/cm^3 であった。

また、ここで形成されたルテニウム膜につき、碁盤目テープ法によって密着性を評価したところ、基板とルテニウム膜との剥離は全く見られなかった。

【0026】

実施例 3

石英製筒状反応容器内に、合成例 2 で得られたビス (フルオロシクロペンタジエニル) ルテニウム 0.1 g を入れた石英製ボート型容器及び石英基板をセットした。室温下で反応容器内に石英性ボート型容器側から窒素ガスを 250 mL/min の流量にて 30 分流した。その後反応容器中に水素・窒素混合ガス (水素含量 3 vol%) を 50 mL/min の流量で流し、更に系内を 1300 Pa に減圧し、反応容器を 200 °C に加熱した。ボート型容器からミストが発生し、同時に石英基板に堆積物が 30 分で 400 Å の厚みに堆積された。

乾燥窒素ガスを導入して常圧に戻し、次いで 101.3 kPa にて水素・窒素混合ガス (水素 3 vol%) を 500 mL/min の流量で流しつつ、反応容器を 400 °C に昇温し 1 時間保持したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。

この膜の膜厚は 380 Å であった。この膜の ESCA スペクトルを測定したところ、Ru_{3d} 軌道に帰属されるピークが 280 eV と 284 eV に観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず金属ルテニウムであることが判った。また、この金属ルテニウム膜を 4 端子法で比抵抗を測定したところ、 $18 \mu\Omega\text{cm}$ であった。この膜の膜密度は 12.3 g/cm^3 であった。

また、ここで形成されたルテニウム膜につき、碁盤目テープ法によって密着性を評価したところ、基板とルテニウム膜との剥離は全く見られなかった。

【0027】

実施例 4

実施例 3 において、基板としてシリコン熱酸化膜を表面に有する基板 (Electronics & Materials 社製、商品名「Th-SiO₂」シリーズ、SiO₂ 膜厚 500 Å) を使用した他は実施例 3 と同様にして実施し、膜厚 390 Å の金属光沢を有する膜を得た。

この膜の ESCA スペクトルを測定したところ、Ru_{3d} 軌道に帰属されるピークが 280 eV と 284 eV に観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず金属ルテニウムであることが判った。また、この金属ルテニウム膜を 4 端子法で比抵抗を測定したところ、 $18 \mu\Omega\text{cm}$ であった。この膜の膜密度は 12.4 g/cm^3 であった。

また、ここで形成されたルテニウム膜につき、碁盤目テープ法によって密着性を評価したところ、基板とルテニウム膜との剥離は全く見られなかった。

【0028】

実施例 5

石英製筒状反応容器内に、合成例 3 で得られたトリフルオロ酢酸ルテニウム 0.1 g を入れた石英製ボート型容器及び石英基板をセットした。室温下で反応容器内に石英性ボート型容器側から窒素ガスを 250 mL/min の流量にて 30 分流通した。その後反応容器中に水素・窒素混合ガス（水素含量 3 vol %）を 50 mL/min の流量で流し、更に系内を 1300 Pa に減圧し、反応容器を 250°C に加熱した。ボート型容器からミストが発生し、同時に石英基板に堆積物が 30 分で 480 \AA の厚みに形成された。

乾燥窒素ガスを導入して常圧に戻し、次いで 101.3 kPa にて水素・窒素混合ガス（水素 3 vol %）を 500 mL/min の流量で流しつつ、反応容器を 500°C に昇温し 1 時間保持したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。

この膜の膜厚は 410 \AA であった。この膜の ESCA スペクトルを測定したところ、 Ru_{3d} 軌道に帰属されるピークが 280 eV と 284 eV に観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず金属ルテニウムであることが判った。また、この金属ルテニウム膜を 4 端子法で比抵抗を測定したところ、 $45 \mu\Omega \text{ cm}$ であった。この膜の膜密度は 12.0 g/cm^3 であった。

また、ここで形成されたルテニウム膜につき、基盤目テープ法によって密着性を評価したところ、基板とルテニウム膜との剥離は全く見られなかった。

【0029】

実施例 6

石英製筒状反応容器内に、合成例 4 で得られた 2-エチルヘキサン酸ルテニウム 0.1 g を入れた石英製ボート型容器及び石英基板をセットした。室温下で反応容器内に石英性ボート型容器側から窒素ガスを 250 mL/min の流量にて 30 分流通した。その後反応容器中に水素・窒素混合ガス（水素含量 3 vol %）を 30 mL/min の流量で流し、更に系内を 1300 Pa に減圧し、反応容器を 300°C に加熱した。ボート型容器からミストが発生し、同時に石英基板に堆積物が 30 分で 530 \AA の厚みに形成された。

乾燥窒素ガスを導入して常圧に戻し、次いで 101.3 kPa にて水素・窒素混合ガス（水素 3 vol %）を 500 mL/min の流量で流しつつ、反応容器を 500°C に昇温し 1 時間保持したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。

この膜の膜厚は 400 \AA であった。この膜の ESCA スペクトルを測定したところ、 Ru_{3d} 軌道に帰属されるピークが 280 eV と 284 eV に観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず金属ルテニウムであることが判った。また、この金属ルテニウム膜を 4 端子法で比抵抗を測定したところ、 $49 \mu\Omega \text{ cm}$ であった。この膜の膜密度は 11.9 g/cm^3 であった。

また、ここで形成されたルテニウム膜につき、基盤目テープ法によって密着性を評価したところ、基板とルテニウム膜との剥離は全く見られなかった。

【0030】

実施例 7

石英製筒状反応容器内に、上記合成例 5 で得られたシクロペンタジエニルルテニウムテトラヒドリド 0.1 g を入れた石英製ボート型容器及び石英基板をセットした。室温下で反応容器内に石英性ボート型容器側から窒素ガスを 250 mL/min の流量にて 30 分流通した。その後反応容器中に水素・窒素混合ガス（水素含量 3 vol %）を 50 mL/min の流量で流し、更に系内を 650 Pa に減圧し、反応容器を 300°C に加熱した。ボート型容器からミストが発生し、同時に石英基板に堆積物が 30 分で 580 \AA の厚みに形成された。

乾燥窒素ガスを導入して常圧に戻し、次いで 101.3 kPa にて水素・窒素混合ガス（水素 3 vol %）を 500 mL/min の流量で流しつつ、反応容器を 350°C に昇温し 1 時間保持したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。

この膜の膜厚は 500 \AA であった。この膜の ESCA スペクトルを測定したところ、 Ru_{3d} 軌道に帰属されるピークが 280 eV と 284 eV に観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず金属ルテニウムであることが判った。また、この金属ルテニウム膜

を4端子法で比抵抗を測定したところ、 $17 \mu\Omega\text{cm}$ であった。この膜の膜密度は 12.6 g/cm^3 であった。

また、ここで形成されたルテニウム膜につき、基盤目テープ法によって密着性を評価したところ、基板とルテニウム膜との剥離は全く見られなかった。

【0031】

実施例 8

石英製筒状反応容器内に、上記合成例 5 で得られたシクロペンタジエニルルテニウムテトラヒドリド 0.1 g を入れた石英製ボート型容器及び石英基板をセットした。室温下で反応容器内に石英性ボート型容器側から窒素ガスを 250 mL/min の流量にて30分流通した。その後反応容器中に窒素ガスを 50 mL/min の流量で流し、更に系内を 650 Pa に減圧し、反応容器を 150°C に加熱した。ボート型容器からミストが発生し、同時に石英基板に堆積物が30分で 460 \AA の厚みに形成された。

乾燥窒素ガスを導入して常圧に戻し、次いで 101.3 kPa にて窒素ガスを 500 mL/min の流量で流しつつ、反応容器を 400°C に昇温し1時間保持したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。

この膜の膜厚は 380 \AA であった。この膜の ESCA スペクトルを測定したところ、 $\text{Ru } 3d$ 軌道に帰属されるピークが 280 eV と 284 eV に観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず金属ルテニウムであることが判った。また、この金属ルテニウム膜を4端子法で比抵抗を測定したところ、 $18.1 \mu\Omega\text{cm}$ であった。この膜の膜密度は 12.1 g/cm^3 であった。

また、ここで形成されたルテニウム膜につき、基盤目テープ法によって密着性を評価したところ、基板とルテニウム膜との剥離は全く見られなかった。

【0032】

実施例 9

石英製筒状反応容器内に、上記合成例 6 で得られた2, 3-ジメチルー1, 3-ブタジエニルルテニウムテトラヒドリド 0.1 g を入れた石英製ボート型容器及び石英基板をセットした。室温下で反応容器内に石英性ボート型容器側から窒素ガスを 250 mL/min の流量にて30分流通した。その後反応容器中に窒素ガスを 50 mL/min の流量で流し、更に系内を 650 Pa に減圧し、反応容器を 150°C に加熱した。ボート型容器からミストが発生し、同時に石英基板に堆積物が30分で 490 \AA の厚みに形成された。

乾燥窒素ガスを導入して常圧に戻し、次いで 101.3 kPa にて窒素ガスを 500 mL/min の流量で流しつつ、反応容器を 400°C に昇温し1時間保持したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。

この膜の膜厚は 410 \AA であった。この膜の ESCA スペクトルを測定したところ、 $\text{Ru } 3d$ 軌道に帰属されるピークが 280 eV と 284 eV に観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず金属ルテニウムであることが判った。また、この金属ルテニウム膜を4端子法で比抵抗を測定したところ、 $13 \mu\Omega\text{cm}$ であった。この膜の膜密度は 12.6 g/cm^3 であった。

また、ここで形成されたルテニウム膜につき、基盤目テープ法によって密着性を評価したところ、基板とルテニウム膜との剥離は全く見られなかった。

【0033】

実施例 10

石英製筒状反応容器内に、上記合成例 6 で得られた2, 3-ジメチルー1, 3-ブタジエニルルテニウムテトラヒドリド 0.1 g を入れた石英製ボート型容器及び石英基板をセットした。室温下で反応容器内に石英製ボート型容器側から窒素ガスを 250 mL/min の流量にて30分流通した。その後反応容器中に水素・窒素混合ガス（水素含量 $3 \text{ vol}\%$ ）を 50 mL/min の流量で流し、更に系内を 650 Pa に減圧し、反応容器を 180°C に加熱した。ボート型容器からミストが発生し、同時に石英基板に堆積物が30分で 470 \AA の厚みに形成された。

乾燥窒素ガスを導入して常圧に戻し、次いで 101.3 kPa にて水素・窒素混合ガス

(水素含量 3 vol %) を 500 mL/min の流量で流しつつ、反応容器を 350℃ に昇温し 1 時間保持したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。

この膜の膜厚は 410 Å であった。この膜の ESCA スペクトルを測定したところ、Ru_{3d} 軌道に帰属されるピークが 280 eV と 284 eV に観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず金属ルテニウムであることが判った。また、この金属ルテニウム膜を 4 端子法で比抵抗を測定したところ、 $15.8 \mu\Omega\text{cm}$ であった。この膜の膜密度は 12.6 g/cm^3 であった。

またここで形成されたルテニウム膜につき、碁盤目テープ法によって密着性を評価したところ、基板とルテニウム膜との剥離は全く見られなかった。

【0034】

比較例 1

実施例 3 において、ビス (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) ルテニウムの代わりに市販のビス (エチルシクロペンタジエニル) ルテニウムを用い、また、受器中のビス (エチルシクロペンタジエニル) ルテニウムの加熱温度を 100℃ とした他は実施例 3 と同様にして実施し、厚さ 600 Å の膜を得た。この膜を ESCA により分析した所、Ru_{3d} 軌道に帰属されるピークが 280 eV と 284 eV に観察され、金属ルテニウムであることが分かった。この金属ルテニウム膜の抵抗率を 4 探針法により測定したところ、 $125 \mu\Omega\text{cm}$ であった。また、膜密度は 10.5 g/cm^3 であった。

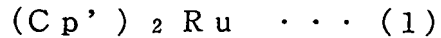
また、ここで形成されたルテニウム膜につき、碁盤目テープ法によって密着性を評価したところ、ルテニウム膜の碁盤目 100 個中 100 個が基板から剥離してしまった。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】良質の膜状の金属ルテニウムを得ることができる化学気相成長材料及びその化学気相成長材料を用いた化学気相成長方法を提供すること。

【解決手段】化学気相成長材料は、例えば下記式(1)で表される。



(ここで、Cp' は下記式(2)で表される配位子であり、2つあるCp' は同一でも互いに異なってもよい。

【化1】



... (2)

ここで、Xはフッ素原子、トリフルオロメチル基又はペンタフルオロエチル基である。)

【選択図】 なし。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-282385
受付番号	50301259964
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成15年 7月31日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 7月30日

特願 2003-282385

出願人履歴情報

識別番号

[000004178]

1. 変更年月日
[変更理由]

住 所
氏 名

2003年 5月 6日

住所変更

東京都中央区築地五丁目6番10号
ジェイエスアール株式会社

2. 変更年月日
[変更理由]

住 所
氏 名

2003年 9月 1日

名称変更

東京都中央区築地五丁目6番10号
J S R株式会社